

氏名	ラシド, モハメッド アブディール		
学位(専攻分野)	博 士(学 術)		
学位授与番号	博 甲 第 1118 号		
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 28 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文題目	Synthetic Application of sp-Hybridized Compounds sp-混成を有する化合物の合成利用に関する研究		
論文審査委員	教授 鳥居 滋	教授 宇高 正徳	教授 宇根山健治
	教授 原山 尚	教授 森分 俊夫	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

sp-混成を有する化合物, 官能基は特異な反応性を示すことが良く知られている。とりわけクムレン型の化合物は, 中心 sp-混成原子の反応性が高く, 種々の反応が開発されている。本研究は, それらのなかでアジド, アレンの反応性を活用した新規反応剤及び反応を開発し, それらの特徴を論述したものである。

まず, ベンジルアジドとトリフェニルホスフィンとの複合反応剤を考案し, アルコールとカルボン酸もしくはイミドを収率良く縮合させる方法について述べている。続いて, ベンジルアジドとトリアルキルホスファイトの複合系を考案し, カルボン酸のO-アルキル化によるエステル化, 又はフェノール類のO-アルキル化を効率的に行うことに成功している。これらの複合反応剤による反応は, いずれも中性条件下で期待する反応が速やかに進行することから, 光学活性体の反応に際しても異性化は起こらないことが示されている。また, 毒性あるいは爆発性の反応剤を使用する必要もない。

次に, アレン官能基の特性を利用して, 電解還元系におけるラジカルアニオンの捕捉剤としての有用性を示し, 電解還元環化反応を開発している。即ち, エノエート, 又はケトンの電解還元で発生するラジカルアニオンの捕捉剤として分子内にアレンカルボン酸を導入することにより, 高度に官能基化されたシクロペンテン骨格を構築することに成功している。

論文審査の結果の要旨

sp-混成を有する化合物、官能基は特異な反応性を示すことが良く知られている。とりわけクムレン型の化合物は、中心sp-混成原子の反応性が高く、種々の反応が開発されている。本研究は、それらのなかでアジド、アレンの反応性を活用した新規反応剤及び反応を開発したものであり、基礎応用の両面で意義深い成果を得ている。業績の要点を列挙すると次のようになる。

- (1) まず、ベンジルアジドとトリフェニルホスフィンとの複合反応剤を考案し、アルコールとカルボン酸もしくはイミドを収率良く縮合させる開発している。さらに本法が、多くのアルコール、カルボン酸に適用できることを実証している。
- (2) 続いて、ベンジルアジドとトリアルキルホスファイトの複合系を考案し、カルボン酸のO-アルキル化によるエステル化、又はフェノール類のO-アルキル化を効率的に行うことに成功している。これらの複合反応剤による反応は、いずれも中性条件下で期待する反応が速やかに進行することから、光学活性体の反応に際しても異性化は起こらないことが例証されている。
- (3) 次に、アレン官能基の特性を利用して、電解還元系におけるラジカルアニオンの捕捉剤としての有用性を示し、電解還元環化反応を開発している。即ち、エノエート、又はケトンの電解還元で発生するラジカルアニオンの捕捉剤として分子内にアレンカルボン酸エステルを導入することにより、高度に官能基化されたシクロペンテン骨格構築法を開発している。

要するに、本論文に収められた諸研究は、著者自身の創案になる複合反応剤及び電解還元環化反応の開発に関する基礎研究に関するもので、クムレン型化合物の諸特徴をいかに発揮させたものである。これらの成果は、学術上、及び実用上寄与するところが少ないので、本論文を博士（学術）の学位論文として価値あるものと認める。